"NEUE BEISPIELE FÜR VERDRÄNGUNGSREAKTIONEN BEI DER CLAISEN'SCHEN ALLYLÄTHERUMLAGERUNG"

Auszug

aus der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Elisabeth Tauchert

Würzburg 1954

Tag der mündl. Prüfung:

21. Juli 1954

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichterstatter: Prof. Dr. S. Skraup

Prof. Dr. F.G. Fischer

An Allyläthern des in 1-Stellung substituierten 2-Naphthols stellten S. S k r a u p und Mitarbeiter fest, daß bei der Claisen'schen Umlagerung eine Verdrängung der Anilgruppe, der Acetalgruppe und der Mercaptalgruppe durch die wandernde Allylgruppe stattfindet[1]. Im Anschluß an diese Untersuchungen sollte ermittelt werden, ob solche Verdrängungsreaktionen bei weiteren Substituenten eintreten würden.

Zunächst wurde das Verhalten bromsubstituierter Allyläther bei mehrstündigem Erhitzen in siedendem Diäthylanilin geprüft. Hierbei trat bei dem 2-Brom-4,6-dimethylphenylallyläther eine Abspaltung des o-ständigen Bromatoms ein, es entstand als alkalilösliches Reaktionsprodukt das 2-Allyl-4,6-dimethylphenol, bei dem also die Allylgruppe die Stellung des Broms eingenommen hat. Dieses Ergebnis entspricht dem von C. D. H u r d [2] bei 2,4,6-Tribromphenylallyläther erhaltenen; dort wurde beim Erhitzen in Tetralin die Verdrängung eines Bromatoms unter Bildung von 2-Allyl-4,6-dibromphenol festgestellt. Während nun H u r d in Tetralin ein Freiwerden von Bromwasserstoff beobachtete, entfernte sich bei unseren Versuchen in Diäthylanilin das Brom als organische Verbindung - im wesentlichen als Aethylbromid - aus der Reaktionslösung.

Bei Allyläthern, die mehr als ein Bromatom im Molekül enthalten, wie dem 3,5-Dibrom-4-oxydiphenylallyläther und dem 1,6-Dibrom-2-naphthylallyläther war die beim Erhitzen in Diäthylanilin eintretende Entbromung stärker, als dem einfachen Ersatz des o-ständigen Bromatoms durch die Allylgruppe entspricht. Diese Tatsache läßt sich durch eine bromabspaltende Wirkung des Lösungsmittels erklären.

---

1) H. Diery, Diss. Würzburg, 1951
W. Schneider, Diss. Würzburg, 1954

2) C.D. Hurd, Am. Soc. 58, 2190 (1936)

Es sollte nun untersucht werden, ob auch die Anilidgruppe bei der Claisen'schen Reaktion abgespalten werden könnte; der Vergleich mit der Carboxylgruppe, die ja leicht durch die Allylgruppe in Form von Kohlendioxyd eliminiert wird, ließ die Entstehung von Phenylisocyanat erwarten. Da bei 2-Naphthol die Allylgruppe nur in 1-Stellung treten kann und die Abspaltung einer Molekülgruppe, wenn sie überhaupt möglich ist, hier stattfinden muß, wurde bei der Untersuchung von Verdrängungsreaktionen stets von in 1-Stellung substituierten 2-Naphtholen ausgegangen.

Beim 5-stündigen Erhitzen des Allyläthers des 2-Oxy-1-naphthoesäureanilids in siedendem Diäthylanilin trat die vermutete Reaktion tatsächlich ein; Unter Bildung von Phenylisocyanat, das durch Ueberführung in N,N'-Diphenylharnstoff nachgewiesen wurde, fand eine Umlagerung des Aethers in 1-Allyl-2-naphthol statt. Die gleichen Reaktionsprodukte entstanden beim Erhitzen des Aethers ohne Lösungsmittel.

Eine Uebertragung der Reaktion auf Allyläther substituierter Anilide gelang nicht. Aus dem 4-Chloranilid der 2-Allyloxy-1-naphthoesäure entstand zwar unter den Umlagerungsbedingungen ebenfalls 1-Allyl-2-naphthol, doch konnte die Bildung des erwarteten Chlorphenylisocyanats nicht nachgewiesen werden.

Es wurde nun das Verhalten acylsubstituierter Allyläther, über das bis jetzt nichts bekannt war, unter den Bedingungen der Claisen'schen Reaktion untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, daß der 1-Acetyl-2-naphthylallyläther bei 220° in glatter Reaktion in den Essigsäureester des 1-Allyl-2-naphthols übergeht. Analog verhielt sich der 1-Benzoyl-2-naphthylallyläther: Dieser lagerte sich bei der gleichen Temperatur nahezu quantitativ in das Benzoat des 1-Allyl-2-naphthols um. Hier liegt also eine der seltenen eindeutigen Platzwechselreaktionen vor, bei der eine Wasserstoffbewegung nicht stattfindet.

Bei ihren Untersuchungen über die Abspaltung der Mercaptalgruppe bei der Claisen'schen Umlagerung haben S k r a u p und S c h n e i d e r die Bildung von Orthothioameisensäureester in der Weise gedeutet, daß intermediär das Mercaptal des Kohlenmonoxyds entsteht, und dieses mit einem Mercaptanmolekül weiterreagiert. Es sollte nun festgestellt werden, ob bei einer möglichen Abspaltung von Kohlenwasserstoffresten durch die Allylgruppe ebenfalls der Schluß erlaubt ist, daß vorübergehend bei einem Kohlenstoffatom der abgespaltenen Gruppe nur zwei Valenzen beansprucht sind. Dies müßte ja in Analogie zu der Mercaptalabspaltung der Fall sein.

Es galt nun zunächst einen verdrängbaren Kohlenwasserstoffrest zu finden. Wie Umlagerungsversuche in Diäthylanilin bei dem 1-Methyl-2-naphthylallyläther und dem 1-Benzyl-2-naphthylallyläther zeigten, ist eine Verdrängung der Methyl- und der Benzylgruppe nicht möglich. Unter Abspaltung der Allylgruppe entstand das dem entsprechenden Aether zugrunde liegende Naphthol, wobei die Bildung von Diallyl nachgewiesen wurde.

In der Diphenylmethylgruppe konnte dagegen ein Kohlenwasserstoffrest gefunden werden, bei dem die gewünschte Verdrängungsreaktion stattfindet. Beim Erhitzen des 1-Diphenylmethyl-2-allyloxynaphthalins in Diäthylanilin bildete sich 1-Allyl-2-naphthol, daneben wurde als Abspaltungsprodukt α,α'-ß,ß'-Tetraphenyläthan isoliert. Die Entstehung dieser Verbindung kann man so erklären, daß sich zwei formal bei der Abspaltung entstehende $(Ph)_2 C<$ -Reste durch Zusammenlagerung unter gleichzeitiger Wasserstoffaufnahme stabilisiert haben.

Der 1-Fluorenyl-2-naphthylallyläther schließt sich in seinem Verhalten dem 1-Diphenylmethyl-2-naphthylallyläther an. In Diäthylanilin fand auch hier bei 220° eine Umlagerung statt, als Reaktionsprodukte entstanden 1-Allyl-2-naphthol

und Difluorenyl. Letzteres mußte sich, analog wie das Tetraphenyläthan beim vorigen Versuch, durch Zusammenlagerung zweier Fluorenylreste gebildet haben. Der Reaktionsverlauf entspricht also vollständig dem bei 1-Diphenylmethyl-2-naphthylallyläther beobachteten.

Es ergibt sich nun bei der Umlagerung beider Verbindungen, daß zur Bildung der Endprodukte Wasserstoff während der Reaktion aufgenommen wurde, während man bei einer alleinigen Dimerisierung der abgespaltenen Reste die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe z.B. Tetraphenyläthylen und Difluorenyliden hätte erwarten müssen. Die Hydrierung des Restes $\geq C(R)_2$ zum einwertigen Radikal erfolgte also schneller als die Zusammenlagerung. Es lag nahe, hierbei als Wasserstoff liefernde Substanz das Diäthylanilin zu bezeichnen, da S k r a u p und S c h n e i d e r über einen hydrierenden Einfluß dieser Base bei thermischen Abspaltungsreaktionen berichten. Um festzustellen, ob das Lösungsmittel einen Einfluß auf die Bildung der Umlagerungsprodukte hatte, wurden beide Aether auch für sich erhitzt. Es ergab sich, daß der 1-Diphenylmethyl-2-naphthylallyläther wieder in die gleichen Reaktionsprodukte überging, dagegen entstand aus dem 1-Fluorenyl-2-naphthylallyläther zwar in guter Ausbeute 1-Allyl-2-naphthol, doch konnte Difluorenyl nicht isoliert werden. Während also der abgespaltene Diphenylmethylrest auch der Reaktionssubstanz Wasserstoff entziehen kann, ist dies beim Fluorenylrest anscheinend nicht der Fall.